

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-199716

(P2001-199716A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 B 33/113

識別記号

F I

C 0 1 B 33/113

テームコード* (参考)

A 4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-2288 (P2000-2288)

(22) 出願日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 市川 恒希

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 吉田 昭夫

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 田中 博勝

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低級酸化ケイ素粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコン、カーボンの還元剤を用いずに、容易かつ安価に高純度の低級酸化ケイ素粉末を製造する。

【解決手段】 SiO_2 を主成分とし、シリコンとカーボンを実質的に含まないシリカ質原料を、通電式加熱炉からなる反応室で加熱して SiO 含有ガスを発生させ、それを好ましくは 1000°C /秒以上の冷却速度かつ 0.2 m/秒 以上の流速で冷却し、生成した粉末を捕集することを特徴とする SiO_x ($1.0 < x \leq 1.8$) 組成を有する低級酸化ケイ素粉末の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 SiO_2 を主成分とし、シリコンとカーボンを実質的に含まないシリカ質原料を、通電式加熱炉からなる反応室で加熱して SiO 含有ガスを発生させ、それを冷却し、生成した粉末を捕集することを特徴とする SiO_x ($1.0 < x \leq 1.8$) 組成を有する低級酸化ケイ素粉末の製造方法。

【請求項 2】 SiO 含有ガスを 1000°C /秒以上の冷却速度かつ 0.2m /秒以上の流速で冷却することを特徴とする請求項 1 記載の低級酸化ケイ素粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低級酸化ケイ素粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 低級酸化ケイ素 (SiO_x) 粉末は光学レンズの反射防止等の保護膜や食品包装用のガスバリアーフィルムの蒸着原料として用いられており、その x 値によって酸素透過度、屈折率が変化することが知られており、一般には $1.0 < x \leq 1.8$ である。

【0003】 従来、低級酸化ケイ素粉末は、シリコン、又はシリコンとシリカの混合物を真空中で高温加熱して SiO 蒸気を発生させ、それを冷却、凝集して製造する方法が知られている。しかしながら、この方法で得られる粉末は塊状物であるので、微粉末とするためには粉碎が必要となり、その際に、酸素や、Fe、Cr、Mn 等の陽イオン金属不純物によって汚染される。また、この粉碎粉は、蒸着に必要な加熱温度が 1300°C 前後と比較的高いので、高温高真空処理によって発生した蒸着ガスは、それらの不純物で汚染されるという問題がある。更には、この製法においては、粉碎工程を行う分だけコストが高くなり、しかもシリコン原料が高価であるため経済的に不利である。

【0004】 一方、塊状物ではなく超微粉の低級酸化ケイ素粉末の製造方法も提案されている。例えば、特開昭 59-8613 号公報には、高温減圧下で発生させた SiO 蒸気を断熱膨張急冷することによって $1\mu\text{m}$ 以下の超微粉低級酸化ケイ素粉末を製造することが開示されている。しかしながら、このような超微粉は非常に活性であり、大気に触れるとすぐに酸化燃焼して二酸化ケイ素 SiO_2 になるので、それを阻止するため、その表面を窒化、炭化、酸化等の処理を行って安定化させている。そのため、蒸着材料として用いる場合、高い蒸着温度が必要となる。また、この製法においても、原料としてシリコンを使用しているためコスト的に不利である。

【0005】 特開平 4-12014 号公報には、酸化物原料粉末を炭化水素ガス-酸素ガスの不完全燃焼炎を通してさせることによって、超微粉の低級金属酸化物を製造する方法が記載されている。しかし、この方法は、不完

全燃焼状態で炭素ラジカルを発生させている点と、酸化物原料粉末が還元性ガスによる滞留時間の短い固気反応であるという点から、得られた低級金属酸化物には、必然的に炭素、金属炭化物等の不純物が混入し、これまた蒸着原料としては適切ではなくなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、シリコン、カーボンの還元剤を実質的に含まないシリカ質原料を用い、安定かつ蒸着原料として好適な高純度の低級酸化ケイ素粉末を容易に製造する方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、 SiO_2 を主成分とし、シリコンとカーボンを実質的に含まないシリカ質原料を、通電式加熱炉からなる反応室で加熱して SiO 含有ガスを発生させ、それを好ましくは 1000°C /秒以上の冷却速度かつ 0.2m /秒以上の流速で冷却し、生成した粉末を捕集することを特徴とする SiO_x ($1.0 < x \leq 1.8$) 組成を有する低級酸化ケイ素粉末の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0009】 本発明の低級酸化ケイ素粉末を製造するには、例えば、 SiO 含有ガスを生成させる通電式加熱炉からなる反応室と、低級酸化ケイ素粉末を析出させる析出室と、それを捕集する捕集室から構成された装置を用いることができる。

【0010】 本発明に使用されるシリカ質原料は SiO_2 を主成分とし、従来用いられていたシリコン、カーボンの還元剤は実質的に含まないものである。シリカ質原料としては、コストを考慮し、珪石が好適である。その粒度は、取扱い性、反応性、粉碎性を考慮し、 30mm 以下、特に $1\sim 10\text{mm}$ であることが好ましい。また、その純度は、蒸着原料として用いることを考慮し、 95% 以上、特に 97% 以上であることが好ましい。

【0011】 本発明で用いられる通電式加熱炉からなる反応室とは、シリカ質原料に直接通電して加熱することができるものであり、アーク式加熱炉が典型例である。

【0012】 アーク式加熱炉は、直接式、間接式のいずれであってもよいが、電流が電極→被熱処理物 (シリカ質原料) →電極と流れる直接式であると、シリカ質原料が直接加熱されるので、熱効率の点から有利である。通電式加熱炉を用いて所定の高温にするには、被熱処理物の抵抗と電極間の距離を調整することによって、比較的容易に行うことができる。

【0013】 SiO 含有ガスを発生させるためには、通電式加熱炉からなる反応室内を少なくとも 2500°C 以上にすることが必要である。そのためには、反応室の外壁温度が 2500°C 以上となっておればよい。反応温度

が2500℃未満ではSiO含有ガスの発生率が極端に低下する。

【0014】次いで、通電式加熱炉からなる反応室で発生したSiO含有ガスは、析出室に導入され、そこで冷却されて低級酸化ケイ素粉末を析出させる。SiO含有ガスは、温度が下がるとすぐに酸素と反応してSiO₂となってしまうので、SiO含有ガスは、1000℃/秒以上の冷却速度で、しかも0.2m/秒以上の流速で析出させることが好ましい。冷却速度が1000℃/秒よりも著しく小さいと、SiO含有ガスの酸化速度がSiOガスの析出速度を上回り、低級酸化ケイ素粉末を容易に製造することが困難となり、またその流速が0.2m/秒よりも著しく小さくなると、反応室と析出室とを結ぶ導管内で閉塞したり、比表面積の小さい塊状物が生成する。

【0015】本発明において、冷却速度は、反応室温度と析出室温度との温度差ΔTをSiOガスが導管内を通過する時間で除して求められる。通過時間は、導管長さをガス流速で除して求め、ガス流速は、単位時間あたりのSiOガス発生量を導管断面積で除して求め、単位時間あたりのSiOガス発生量は、回収粉末の全質量と導管内の平均温度から理論SiOガス量を計算し、それをSiOガス発生時間で除して求める。

【0016】次いで、析出室で析出された低級酸化ケイ素粉末はブローで吸引され、その途中に設けられたバグフィルター等からなる捕集室で捕集される。

【0017】導管はジルコニア製であり、析出室はアルミナ製、又はステンレス製の外部水冷構造であることが好ましい。

【0018】なお、本発明における低級酸化ケイ素粉末とは、以下の方法で測定された構造と組成を有するものである、と定義される。

【0019】(1) 構造

本発明の低級酸化ケイ素粉末は、シリコンと二酸化ケイ素との混合物ではなく、非化学量論的化合物の酸化ケイ素であり、X線光電子分光法分析を行うと、シリコンの結合エネルギー位置が、シリコンや二酸化ケイ素のそれとは異なること、具体的にはシリコンと二酸化ケイ素の結合エネルギーは、それぞれ約 1.59×10^{-17} J、約 1.68×10^{-17} Jであるが、その間の約 1.64×10^{-17} J近傍のみに単独ピークを示すものである。また、蛍光X線法によっては、シリコン以外の金属成分が検出されないものであることが好ましい。

【0020】(2) SiO_x (1.0 < x ≤ 1.8) 組 *

* 成

O/N同時分析装置(例えばLECO社製「TC-136」)を用い、酸素O値(%)を測定し、式、 $x = (1.75 \times \text{O値} / 100) / (1 - (\text{O値} / 100))$ 、によって、x値を算出する。

【0021】

【実施例】以下、実施例(実験番号1~3)、比較例(実験番号4~6)をあげて、更に具体的に本発明を説明する。

【0022】実験番号1

100kVAの単相アーク式加熱炉からなる反応室に、珪石(平均粒径2mm)を20kg充填し、反応室外壁温度が表1に示される温度になるように出力調整し加熱した。反応室外壁温度は光温度計で、析出室外壁温度は熱電対で測温した。

【0023】発生したSiO含有ガスを黒鉛材料で加工された、長さ500mm、直径250mmの導管を通して析出室に導入し、更にバグフィルターで生成粉末を捕集した。析出室はSUS304製の外部水冷構造の容器であり、所定温度に冷却して行った。

【0024】バグフィルターで捕集された粉末と配管に付着していた粉末の全質量を測定し、それを導管の平均温度から理論SiOガス量に換算し、SiOガスの発生時間で除することで単位時間あたりのSiO発生量を計算した。更に、単位時間あたりのSiOガス発生量を導管断面積で除することでガス流速を計算し、導管長さをガス流速で除することにより、単位時間あたり発生したSiOガスが導管を通過する時間を計算した。次いで、導管両端の温度差を通過時間で除することにより冷却速度を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0025】バグフィルターで捕集された粉末をX線光電子分光法(島津製作所「ESCA750」)により分析したところ、シリコンと二酸化ケイ素の混合物ではなく、非化学量論的化合物のSiO_x構造であることを確認した。また、蛍光X線分析によれば、Si以外の金属成分は検出されなかった。更には、SiO₂のx値を上記に従って測定した。それらの結果を表1に示す。

【0026】実験番号2~6

反応室の外壁温度、導管径とその長さを種々変えたこと以外は、実験番号1と同様にして低級酸化ケイ素粉末を製造した。それらの結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

実験 番号	反応室 温度 ℃	析出室 温度 ℃	導管径 mm	導管長 mm	SiO _x 発生量 m ³ /s	ガス 流速 m/s	冷却 速度 ℃/s	SiO _x の x値
1	2500	500	250	300	0.01	0.2	1400	1.32
2	2800	500	250	300	0.02	0.4	3000	1.05
3	2500	500	250	400	0.01	0.2	1000	1.78
4	2500	500	250	500	0.01	0.2	800	2
5	2400	500	250	300	発生 せず	-	-	-
6	2500	500	300	300	(0.01)	0.1	閉塞	-

【0028】表1より、本発明の製造条件で製造された低級酸化ケイ素粉末は、いずれもSiO_x (1.0 < x ≤ 1.8) 組成を有するものであり、また、Si以外の金属成分の検出されない高純度のものであった。 *

* 【0029】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、シリコン、カーボンの還元剤を用いずに、容易かつ安価に高純度の低級酸化ケイ素粉末を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長坂 英昭

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

※

※(72)発明者 小林 晃

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

Fターム(参考) 4G072 AA24 BB05 GG03 HH14 HH36

MM01 RR11 RR21 UU30